

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

PCT

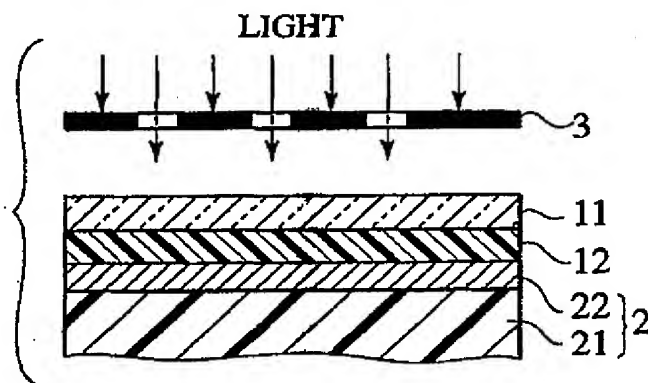
(10) 国際公開番号
WO 01/29616 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/004, 特願平 11/307947
C08L 61/34, 61/28, 101/12 1999 年 10 月 29 日 (29.10.1999) JP
特願平 2000-196492
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07380 2000 年 6 月 29 日 (29.06.2000) JP
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 23 日 (23.10.2000) (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/300995 1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP
特願平 11/307516 1999 年 10 月 28 日 (28.10.1999) JP
特願平 11/307946 1999 年 10 月 29 日 (29.10.1999) JP
- (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤邦明 (SATOU, Kuniaki) [JP/JP]. 沓名貴彦 (KUTSUNA, Takahiko) [JP/JP]. 吉野利純 (YOSHINO, Toshizumi) [JP/JP]. 平山隆雄 (HIRAYAMA, Takao) [JP/JP]. 編沢幹夫 (UZAWA, Mikio) [JP/JP]; 〒314-0255 茨城県鹿島郡波崎町大字砂山 5-1 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT USING THE SAME, METHOD FOR PRODUCING RESIST PATTERN, RESIST PATTERN AND SUBSTRATE HAVING THE RESIST PATTERN LAMINATED THEREON

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法、レジストパターン及びレジストパターン積層基板



(57) Abstract: A photosensitive resin composition comprising (A) a photosensitive resin (B) a photopolymerization initiator and (C) a flame retardant, wherein the flame retardant contains a halogen atom or antimony atom in an amount of 5 wt % or less; a photosensitive element using the resin composition; a method for producing a resist pattern using the resin composition; a resist pattern using the resin composition; and a substrate having the resist pattern laminated thereon.

(57) 要約:

(A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C) 難燃剤を含有してなり、前記難燃剤化合物中のハロゲン原子又はアンチモン原子の含有量が 5 重量% 以下である感光性樹脂組成物、ならびに、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法、レジストパターン及びレジストパターン積層基板を開示する。



WO 01/29616 A1

(74) 代理人: 三好秀和(MITYOISHI, Hidekazu): 〒105-0001
東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階
Tokyo (JP).

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCT方セットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

明 細 書

感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、
レジストパターンの製造法、レジストパターン
5 及びレジストパターン積層基板

技 術 分 野

本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レ
ジストパターンの製造法、レジストパターン及びレジストパターン積
10 層基板に関する。

背 景 技 術

従来、プリント配線板製造におけるソルダーマスケレジストは、熱
あるいは紫外線硬化型レジストインキをスクリーン印刷する方法で作
15 製されてきた。

近年、電子デバイスの高集積化に伴い、プリント配線板において配
線パターン、絶縁パターンの高精細化が必要とされるようになってき
たが、従来のスクリーン印刷によるレジスト形成法では、印刷時に滲
み、タレ等が発生するため、高精細なレジスト像を形成するのが困難
20 である。

そこで、フォトリソグラフィによるレジスト像形成法が開発され
るに至り、ソルダーレジスト、マーキングレジスト等の種々のインキ
が、従来の熱硬化型から像形成できる感光性型へ移行してきた。

また近年、作業環境及び地球環境配慮の観点から、プリント配線板
25 や半導体等の電気、電子材料分野において、環境負荷物質であるハロ
ゲン系化合物及びアンチモン系化合物を含有せず、且つ難燃性を有す
る材料が急速に求められている。そこで、その一材料である感光性ソ

5 ルダーマスケレジストについても同様のことが考えられる。しかし、
 難燃性を満足する非ハロゲン系、非アジモノ系感光性ソルダーマス
 ケレジストは開発されていない。そのため、例えば、ノニハロゲン
 プリント配線板を製造するために共に非ハロゲン系、非アジモノ系
 の基板とソルダレジストを使用した場合、基板が難燃性であつてもソ
 ルダレジストが可燃性であればプリント配線板の難燃性の基準が満た
 されなくなってしまうという問題があった。

10 そこで、本発明は、プリント配線板、半導体パッケージ等の製造の
 ノニハロゲン化に好適に用いられる難燃性の感光性樹脂組成物を提供
 することを目的とし、また、難燃性に優れると共に耐熱性、機械特性、
 密着性及び耐薬品性も良好なソルダレジスト硬化膜を得ることができ
 る感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

15 別の目的は、プリント配線板、半導体パッケージ等の製造のノニハ
 ロゲン化に好適に用いられるものであつて、難燃性に優れると共に耐
 熱性、機械特性、密着性、耐薬品性、作業性及び生産性も良好なソル
 ダレジスト硬化膜を得ることができる感光性エレメントを提供するこ
 とである。

20 さらに別の目的は、プリント配線板、半導体パッケージ等の製造の
 ノニハロゲン化に好適に用いられるものであつて、難燃性に優れると
 共に耐熱性、機械特性、密着性、耐薬品性、作業性及び生産性も良好
 なレジストパターン及びその製造法、ならびに、レジストパターン積
 層基板を提供することである。

25 本発明の第一の側面によれば、(A)感光性樹脂、(B)光重合開始
 剤及び(C)難燃剤を含有してなり、前記難燃剤化合物中のハロゲン
 原子又はアジモノ原子の含有量が5重量%以下である感光性樹脂組

成物が提供される。本発明の第二の側面によれば、(A) 感光性樹脂、
(B) 光重合開始剤及び (C 1) 亜鉛化合物を含有してなる感光性樹脂組成物が提供される。本発明の第三の側面によれば、(A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C 2) 有機窒素系化合物を含有してなる感光性樹脂組成物が提供される。本発明の第四の側面によれば、(A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C 3) 金属水酸化物を含有してなる感光性樹脂組成物が提供される。本発明の第五の側面によれば、
(A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C 4) 有機リン系化合物を含有してなる感光性樹脂組成物が提供される。

10 このような各構成を採用することにより、本発明に係る感光性樹脂組成物は、実質的に非ハロゲン系、非アンチモン系でありながら難燃性に優れているため、プリント配線板、半導体パッケージ等の製造のノンハロゲン化に好適に用いることができ、また、これを用いて、難燃性に優れると共に耐熱性、機械特性、密着性及び耐薬品性も良好な
15 ソルダレジスト硬化膜を得ることができる。

本発明の別の側面によれば、本発明に係る感光性樹脂組成物からなるレジスト層が支持体上に形成されてなる感光性エレメントが提供される。この感光性エレメントは、レジスト層として本発明に係る感光性樹脂組成物を用いているので、難燃性に優れると共に耐熱性、機械特性、密着性、耐薬品性、作業性及び生産性も良好なソルダレジスト硬化膜を与えることができ、プリント配線板、半導体パッケージ等の製造のノンハロゲン化に好適に用いることができる。

本発明のさらに別の側面によれば、以下の工程を含むレジストパターンの製造法が提供される：

25 i) 本発明に係る感光性樹脂組成物からなるレジスト層を基板上に積層する工程；

 ii) 画像状に活性光線を照射して、露光部の前記レジスト層

を光硬化させる工程；

!!!!) 未露光部の前記レジスト層を現像により選択的に除去し

てレジストパターンを形成する工程。

そして、本発明のさらに別の側面によれば、上記レジストパターンの製造法により製造されたレジストパターンが提供される。上記レジ

ストパターンの製造法により、難燃性に優れると共に耐熱性、機械特

性、密着性、耐薬品性、作業性及び生産性も良好であって、プリント

配線板、半導体パッケージ等の製造のノックアップに好適に用いる

ことができるレジストパターンを得ることができる。

また、本発明のさらに別の側面によれば、本発明に係る感光性樹脂

組成物からなるレジスト層を用いて得られるレジストパターンが基板

上に積層されてなるレジストパターン積層基板が提供される。この積

層基板は、レジスト層として本発明に係る感光性樹脂組成物を用いて

いるので、難燃性に優れると共に耐熱性、機械特性、密着性、耐薬品

性、作業性及び生産性も良好であって、プリント配線板、半導体パッ

ッケージ等の製造のノックアップに好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、感光性エレクトロニクスの一実施形態を示す模式図である。

図 2 は、レジストパターンの製造法の一工程例を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態について詳しく説明する。なお、以下

の説明において、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応す

るメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及び

それに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリル基とは

アクリル基及びそれに対応するメタクリル基を意味する。

本発明に係る感光性樹脂組成物は、(A)感光性樹脂、(B)光重合開始剤及び(C)難燃剤を含有してなり、前記難燃剤化合物中のハロゲン原子又はアンチモン原子の含有量が5重量%以下のものである(以下、これを「組成物X」という)。ここで、難燃剤化合物中のハロゲン原子又はアンチモン原子の含有量は、難燃剤化合物の分子量に対する分子中のハロゲン原子とアンチモン原子のいずれか単独の量あるいは合計の量であり、難燃剤中に含まれる不純物としてのハロゲン原子又はアンチモン原子(例えば、難燃剤化合物を合成する際に用いられた触媒中のハロゲン原子又はアンチモン原子)の量はここには含まれない。難燃剤化合物中のハロゲン原子又はアンチモン原子の含有量が5重量%以下であれば、環境負荷を与えることのない、実質的に非ハロゲン系、非アンチモン系の難燃性の感光性樹脂組成物となる。好ましくは、難燃剤化合物中のハロゲン原子又はアンチモン原子の含有量は、3重量%以下であり、より好ましくは1重量%以下であり、さらに好ましくは0.5重量%以下であり、一層好ましくは0.1重量%以下である。特に好ましくは、難燃剤化合物分子中にハロゲン原子、アンチモン原子をどちらも含まない難燃剤が用いられる。

この感光性樹脂組成物Xの難燃性は、厚み0.3mmのノンハロゲン銅張積層板の両面に、これを用いて各々厚み50 μ mで層を形成した積層板に対し、UL94V規格におけるUL94V-0またはV-1の基準を満たす難燃性を付与しうるものであることが好ましい。それにより、たとえばノンハロゲンの基板と組み合わせて、難燃性の高いプリント配線板を提供することができる。なお、上記ノンハロゲン銅張積層板は、日立化成工業(株)製「MCL-RO-67G」である。

また、別の本発明に係る感光性樹脂組成物(以下、「組成物I」という)は、(A)感光性樹脂、(B)光重合開始剤及び(C1)亜鉛化合物を含有している。

さらに別の本発明に係る感光性樹脂組成物（以下、「組成物II」とい
う）は、(A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C 2) 有機窒素
系化合物を含有している。

さらに別の本発明に係る感光性樹脂組成物（以下、「組成物III」とい
う）は、(A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C 3) 金属水酸
化物を含有している。

さらに別の本発明に係る感光性樹脂組成物（以下、「組成物IV」とい
う）は、(A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C 4) 有機リン
系化合物を含有している。

なお、組成物 I ～IV も、上記組成物 X において説明したと同様のハ
ロゲン原子・フッ素原子・シリコン原子含有量、難燃性の特性を備えていること
が好ましい。

以下に、上記各配合成分について説明する。

まず、(A) 感光性樹脂は、感光性を有していれば特に制限はなく、

例えば、(a 1) エポキシ樹脂と (a 2) 不飽和基含有モノカルボン酸

との反応生成物 (A') に (a 3) 飽和又は不飽和基含有多塩基酸無水

物を反応させて得ることができる。このとき、最初の反応で、(a 1)

エポキシ樹脂のエポキシ基と (a 2) 不飽和基含有モノカルボン酸の

カルボキシ基との付加反応により水酸基が形成され、次の反応で、

生成した水酸基と (a 3) 飽和又は不飽和基含有多塩基酸無水物の酸

無水物基とが半エステル反応をしていると推察される。

上記 (a 1) エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型エポキ

シ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポ

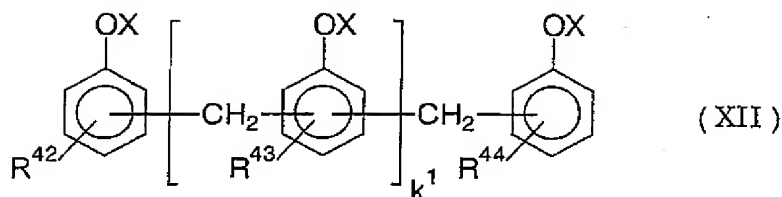
キシ樹脂、ギム酸性エポキシ樹脂が挙げられる。これらは単独で、又

は 2 種以上を組み合わせて使用される。

ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラッ

ク型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、一般式

(XII) :



(式中、Xは水素原子又はグリシジル基を示し、 $R^{42} \sim R^{44}$ は各々独立して水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、 k^1 は1以上の整数である)

で表されるエポキシ樹脂が好ましく挙げられる。

上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、フェノールノボラック樹脂又はクレゾールノボラック樹脂にエピクロルヒドリンを反応させて得ることができる

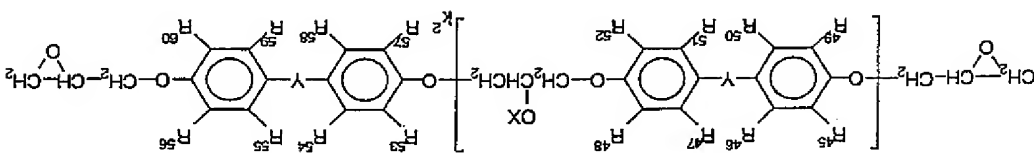
入手可能なノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027、EOCN-100、EOCN-3300、EOCN-4400、EPPN-201、RE-305、RE-306 (以上、日本化薬(株)製品名)、YDPN-638、YDPN-638P、YDCN-701、YDCN-702、YDCN-703、YDCN-704、YDCN-500 (以上、東都化成(株)製品名)、ESCN-195XL、ESCN-195XF、ESCN-195XHH、ESCN-220L、ESCN-220F、ESCN-220HH、ESCN-200L (以上、住友化学工業(株)製品名)、“エピクロン”シリーズのN-660、N-665、N-667N-670、N-673、N-680、N-690、N-695、N-665EXP、N-673-70M、N-680-75M、N-690-75M、N-738、N-740、N-770、N-775、

N-770-70M、N-865、N-865-70M (以上、大日本イソキ化学工業(株)製品名)が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

上記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノ

ールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェ

ノールS型エポキシ樹脂、一般式 (XIII) :



(XIII)

(式中、Xは前記一般式 (XII) 中のXと同意義であり、Yは-C H₂

-, -C (C H₃)₂ -又は-S O₂ -を示し、R₄₅ ~ R₆₀ は前記一般式

(XII) 中のR₄₂ と同意義であり、k₂ は1以上の整数である)

で表されるエポキシ樹脂が好ましく挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

上記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノ

ール型樹脂の水酸基とエピクロリヒドリンを反応させて得られたもの

を用いることができる。

水酸基とエピクロリヒドリンとの反応を促進するためには、反応温

度50 ~ 120℃程度でアルカリ金属水酸化物存在下、ジメチルホル

ムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルアルホキシド等の極性有

機溶剤中で反応を行うのが好ましい。上記反応温度が50℃未満では

反応が遅くなる傾向があり、120℃を超えると副反応が多く生じる

傾向がある。

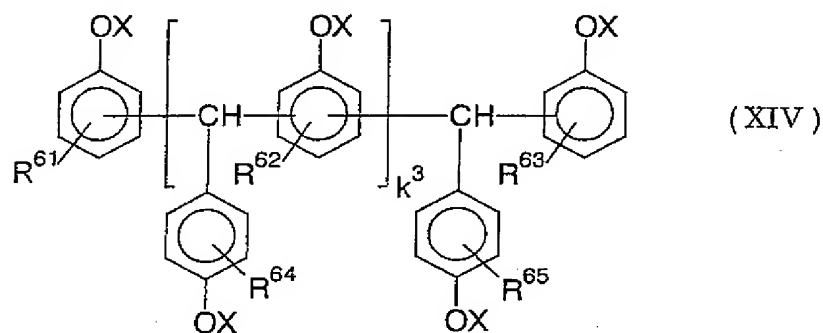
入手可能なビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、R E

-310S、R E-304S、R E-404S (以上、日本化薬(株)

製品名)、Y D-115、Y D-115G、Y D-115CA、Y D-

118P、YD-127、YD-128、YD-128G、YD-1
 28S、YD-128CA、YD-134、YD-134N、YD-
 011、YD-012、YD-013、YD-014、YD-017、
 YD-019、YD-020、YD-8125、YD-7011R、
 5 YD-7014R、YD-7017、YD-7019、YD-702
 0、YD-900、YD-901、YD-902、YD-903、Y
 D-904、YD-907、YD-909、YD-927H、ZX-
 1059、YDF-8170、YDF-170、YDF-175S、
 YDF-2001、YDF-2004（以上、東都化成(株)製品名）、
 10 エピクロンシリーズの840、840S、850、850S、850
 CRP、855、857、D-515、860、900-IM、10
 50、1055、2055、3050、4050、4055、705
 0、9055、830、830S、830LVP、835、835L
 V、EXA-1514、EXA-4004（以上、大日本インキ化学
 15 工業(株)製品名）が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組
 み合わせて使用される。

上記サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂は、例えば、サリチルアル
 デヒドとフェノール又はクレゾールとの反応物（サリチルアルデヒド
 型樹脂）にエピクロルヒドリンを反応させることで得ることができ、
 20 例えば、一般式（XIV）：



（式中、Xは前記一般式（XII）中のXと同意義であり、R⁶¹～R⁶⁵

は前記一般式 (XII) 中の R^{42} と同意義であり、 k_3 は 1 以上の整数

である)

で表されるエポキシ樹脂が好ましく挙げられる。

入手可能なサリチルアルデヒド型エポキシ樹脂としては、例えば、

EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、

FAE-2500 (以上、日本化薬(株)製品名) が挙げられる。これ

らは単独で、又は 2 種以上を組み合わせて使用される。

上記 α 変性エポキシ樹脂は、例えば、上述のビスフェノール F 型

エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S

型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、フェノールノ

ボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等の

一部又は全部のエポキシ基を、両末端カルボキシ酸変性型アタジエー

アクリルニトリル α (例えば、グットリッチ社製の CTBN、Hycar

CTB 等)、末端アミノ変性シリコン α 等で変性することによって

得ることができる。

入手可能な α 変性エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ化ボ

リアタジエー変性エポキシ樹脂：エポリード PB3600、PB47

00 (以上、ダイセル化学工業(株)製品名)、EPB-13、EPB-

1054 (以上、日本曹達(株)製品名)、エポキシ化アタジエーヌチ

レン変性エポキシ樹脂：エポフレッド AT014、AT015、AT

000 (以上、ダイセル化学工業(株)製品名)、ポリジメチルシリロキサ

ンのエポキシ化合物：X22-163B、KF100T (信越シリコ

ン(株)製品名)、 α 、 ω -ポリアタジエーシカルボキシ酸に上記のような

エポキシ化合物を反応させて得られるエポキシ化合物、両末端カルボ

キシ酸のアクリロニトリル-アタジエー α に上記のビスフェノール F

型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール

S 型エポキシ樹脂の一部を反応させることで得られるエポキシ化合物

が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。

これらの(a1)エポキシ樹脂の中で、機械特性、密着性、現像性等の点から、ビスフェノールF型エポキシ樹脂又はゴム変性エポキシ樹脂が好ましい。

また、必要に応じて、(a1)成分として、例えば、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂等を一部併用することもできる。

(a2)不飽和基含有モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、水酸基含有アクリレートと飽和又は不飽和二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物、不飽和基含有モノグリシジルエーテルと飽和又は不飽和二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。

上記半エステル化合物は、例えば、水酸基含有アクリレート、不飽和基含有モノグリシジルエーテルと飽和又は不飽和二塩基酸無水物とを等モル比で反応させることにより得られる。

この水酸基含有アクリレート及び不飽和基含有モノグリシジルエーテルとしては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペン

タエリスリトールペンタメタクリレート、グリシジルアクリレート、
グリシジルメタクリレートが挙げられる。これらは単独で、又は2種
以上を組み合わせて使用される。

上記飽和又は不飽和二塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク
酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メ
チルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、
ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチ
ルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸が挙げられる。これら
は単独で、又は2種以上を組み合わせて使用される。

また、必要に応じて (a2) 成分として、無水トリメリット酸、無
水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピフエ
ニルテトラカルボン酸無水物等の多塩基酸無水物を併用することがで
きる。

上述した (a1) 成分と (a2) 成分との反応において、(a1) エ
ポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、(a2) 不飽和基含有モノカ
ルボン酸が0.8～1.05当量となる比率で反応させることが好ま
しく、0.9～1.0当量となる比率で反応させることがより好まし
い。

また、(a1) 成分と (a2) 成分は、例えば、有機溶剤に溶かして
反応させることができる。有機溶剤としては、例えば、エチルメチル
ケトン、シクロヘキサノンのケトン類；トルエン、キシレン、メチル
ラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、メチル
セロソルブ、メチルカルピトール、メチルカルピトール、プロピレン
グリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチル
エーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレン
グリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、カルピトールアセテ
ル、酢酸メチル、メチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテ

ート等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。

- 5 更に、(a 1)成分と(a 2)成分との反応を促進させるために触媒を用いるのが好ましく、例えば、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィンを用いることができる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。触媒の使用量は、(a 1)成分と(a 2)成分との合計100重量部に対して、0.1～10重量部程度であることが好ましい。
- 10

- また、(a 1)成分と(a 2)成分との反応中の重合を防止する目的で、重合禁止剤を使用するのが好ましく、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロールが挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。重合禁止剤の使用量は、(a 1)成分と(a 2)成分との合計100重量部に対して、0.01～1重量部程度であることが好ましい。
- 15
- 20

 以上のような化合物を用いて行う(a 1)成分と(a 2)成分との反応温度は60～150℃程度であることが好ましく、80～120℃程度であることがより好ましい。

- 上記(a 1)成分と(a 2)成分との反応生成物A'と反応させるための(a 3)飽和又は不飽和基含有多塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ
- 25

無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて使用される。

反応生成物 (A') と (a3) 成分との反応において、例えば、反応生成物 (A') 中の水酸基1当量に対して、(a3) 成分を0.1~1.0当量反応させることで、感光性樹脂 (A) の酸価を調整することができる。

(A) 感光性樹脂の酸価は、感光性樹脂組成物の希アルカリ溶液への溶解性の観点から30mgKOH/g以上であることが好ましく、硬化膜の電気特性の観点から150mgKOH/g以下であることが好ましく、50~120mgKOH/gであることがより好ましい。

反応生成物 (A') と (a3) 成分との反応温度は、60~120℃程度であることが好ましい。

以上、原料としてエポキシ樹脂を用いた反応により (A) 感光性樹脂を得る方法について述べてきたが、この (A) 感光性樹脂として、

ZFR1122、ZFR1179 (日本化薬(株)製品名) 等の市販の感光性樹脂を使用することもできる。また、(A) 感光性樹脂として、

スチレン-無水マレイン酸共重合体のヒドロキシエチルアクリレート変性物あるいはスチレン-無水マレイン酸共重合体のヒドロキシエチルメタクリレート変性物等のスチレン-マレイン酸系樹脂を一部併用することもできる。(A) 成分の配合量は、感光性樹脂組成物総量に対して、10~90重量%であることが好ましい。

次に、(B) 光重合開始剤について説明する。

この (B) 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾイルメチルエーテル、ベンゾイルソプロピルエーテル等のベンゾイル類：アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-

ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ
トン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モル
フォリノ-1-プロパノン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン
等のアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアン
トラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラ
5 キノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等の
アントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエ
チルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプ
ロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメ
10 チルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフ
ェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、
4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、
4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフ
ェノン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィン
15 オキサイドが挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わ
せて使用される。

また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、光重合開始
助剤を含有させることができる。この光重合開始助剤としては、例え
ば、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N, N-ジメチルアミ
20 ノ安息香酸イソアミル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、
トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類が挙げら
れる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて使用される。

(B) 成分の配合量は、感光性樹脂組成物総量に対して、感光性樹
脂の光重合性を確保する観点から0.5重量%以上であることが好ま
25 しく、得られる硬化物の耐熱性の観点から20重量%以下であること
が好ましく、2~15重量%であることがより好ましい。なお、光重
合開始剤の配合量が0.5重量%未満では、露光部が現像中に溶出す

る傾向がある。

次に、(C) 難燃剤について説明する。この (C) 難燃剤は、難燃剤

化合物中のハロゲン原子又はブチモン原子の含有量が5重量%以下
のものであり、感光性樹脂組成物に対し必要な難燃性を付与できるも

5 のであればよい。特に好ましくは、分子中にハロゲン原子、ブチモ

ン原子を含まないものが用いられるが、上記含有量を超えない範囲で

置換基等としてこれらの原子を有する化合物であってもよい。

好ましい難燃剤としては、例えば、(C1) 亜鉛化合物、(C2) 有

機窒素系化合物、(C3) 金属水酸化物、(C4) 有機リン系化合物が

10 挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を任意に組み

合わせて用いてもよい。

上記 (C1) 亜鉛化合物は、本発明に係る感光性樹脂組成物 I の必

須成分として用いられるものであり、また、本発明に係る感光性樹脂

組成物 II、組成物 III、組成物 IV のそれぞれに、任意に配合することも

15 できる。

この (C1) 亜鉛化合物としては、特に制限はなく、例えば、モリ

ブデン酸、リン酸、ハキサヒドロオクソスズ酸、スズ酸、ホウ酸等の

酸と亜鉛とから合成することができる。それらの例としては、例えば、

モリブデン酸カルシウム亜鉛、モリブデン酸亜鉛、酸化亜鉛、リン酸

20 亜鉛、ハキサヒドロオクソスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛が挙

げられ、中でもモリブデン酸亜鉛、スズ酸亜鉛及びホウ酸亜鉛である

ことが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合

わせて使用してもよい。廉価性の見地からは、タルク等のフイラー上

に上記亜鉛化合物を湿式法などでコーティングすることが好ましい。

25 入手可能な亜鉛化合物としては、例えば、KEMGARD 911A、

KEMGARD 911B、KEMGARD 911C、KEMGARD

981、KEMGARD 425 (以上、日本シー・ウイン・ウイリア

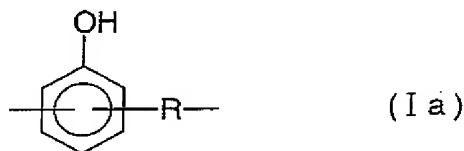
ムズ(株)製品名)、FLAMTARD-H、FLAMTARD-S (以上、日本軽金属(株)製品名)、HA-1、SZB-2335、HA-S1、HA-1T (以上、堺化学工業(株)製品名)が挙げられる。

上記(C1)成分の使用量は、感光性樹脂組成物総量に対して、得られる硬化物の難燃性の観点から0.5重量%以上であることが好ましく、耐熱性の観点から20重量%以下であることが好ましく、1~15重量%であることがより好ましい。

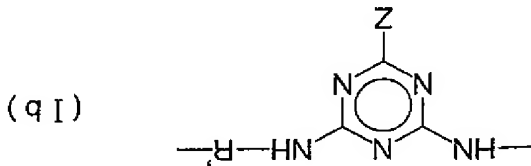
次に、上記(C2)有機窒素系化合物は、本発明に係る感光性樹脂組成物IIの必須成分として用いられるものであり、また、本発明に係る感光性樹脂組成物I、組成物III、組成物IVのそれぞれに、任意に配合することもできる。

この(C2)有機窒素系化合物は、分子内に1以上の窒素原子を有する有機化合物であり、1分子中に少なくとも3つの窒素原子を有するものであることが好ましく、さらには、1分子中に3つの窒素原子を有する六員環(ヒドロトリアジン環を含むトリアジン環)構造を有するトリアジン系化合物であることが一層好ましい。

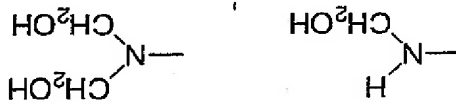
このトリアジン系化合物としては、下記一般式(Ia)および一般式(Ib)で表される繰り返し単位を有するメラミンフェノール化合物、下記一般式(Ic)および一般式(Id)で表される繰り返し単位を有するメラミンフェノール化合物、をそれぞれ好ましく用いることができる。



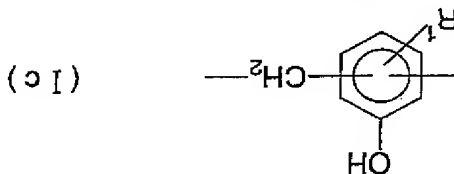
(式中、Rは2価の有機基を示す。)



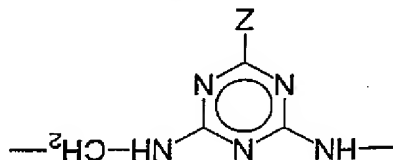
(式中、R' は2価の有機基を示し、Zは-NH₂、



又は炭素数6～18のアリール基を示す。)



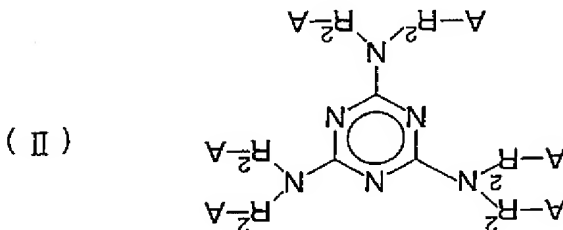
(式中、R' は水素原子又はメチル基を示す。)



(式中、Zは上記一般式(1b)におけるZと同じである。)

さらに、上記トリアジン系化合物として、下記一般式(II)で表さ

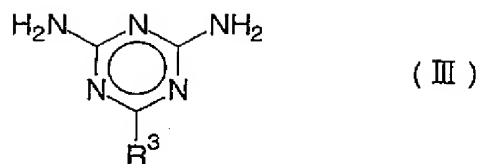
れるメラミンアクリレート化合物：



(式中、6つのAは各々独立に(メタ)アクリロイル基を示し、6つ

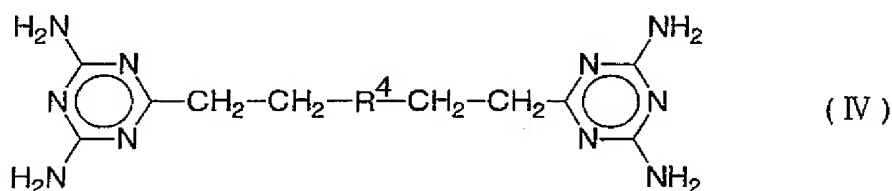
のR²は各々独立に2価の有機基を示す。)

下記一般式(III)で表されるトリアジン誘導体：



(式中、 R^3 は炭素数1～10の1価の脂肪族基又は炭素数6～18のアリール基を示す。)

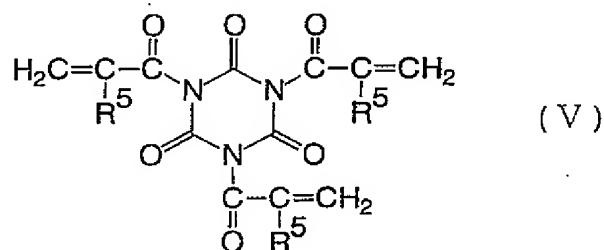
下記一般式 (IV) で表されるトリアジン誘導体：



5

(式中、 R^4 は炭素数1～10の2価の脂肪族基又は炭素数6～18のアリーレン基を示す。)

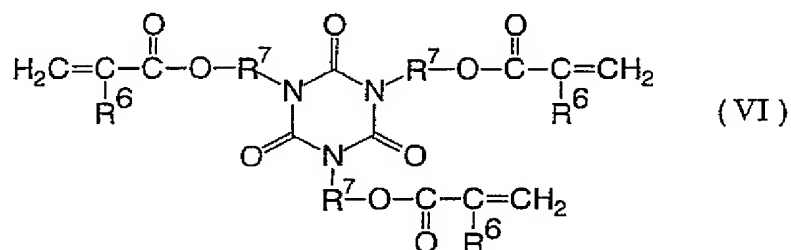
下記一般式 (V) で表されるイソシアヌレート誘導体：



10

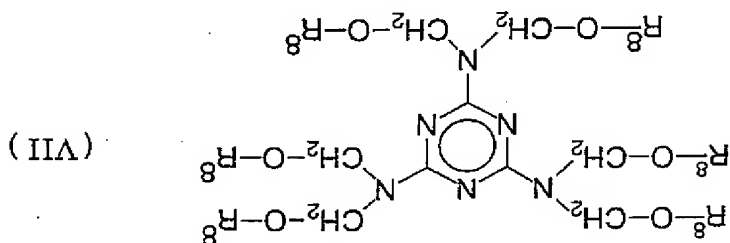
(式中、3つの R^5 は各々独立に水素原子又はメチル基を示す。)

下記一般式 (VI) で表されるイソシアヌレート誘導体：



(式中、3つの R^6 は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つの R^7 は各々独立に炭素数1～10のアルキレン基を示す。)

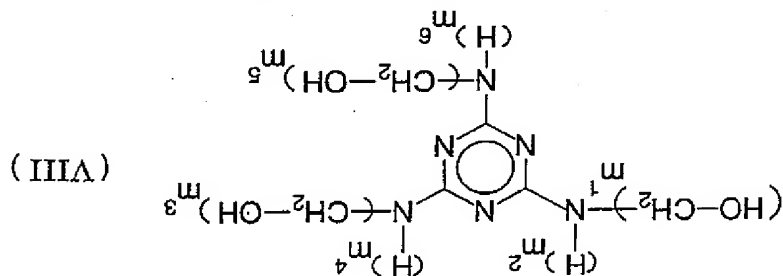
下記一般式 (VII) で表されるトリアジン誘導体：



(式中、6つのR⁸は各々独立に炭素数1～10のアルキル基を示

す。)

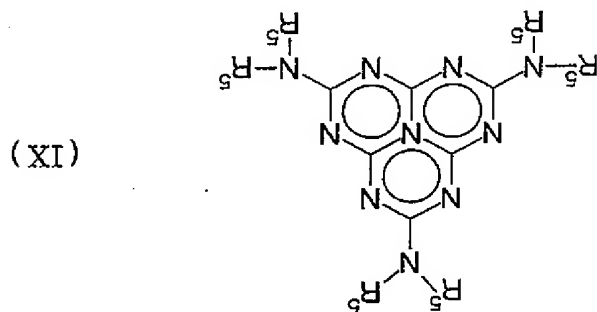
下記一般式 (VIII) で表されるトリアジン誘導体：



(式中、m¹～m⁶は各々独立に0、1又は2であり、(m¹+m²) =

(m³+m⁴) = (m⁵+m⁶) = 2である。)

下記一般式 (IX) で表されるトリアジン誘導体：



(式中、6つのR⁵は各々独立に前記一般式 (V) におけるR⁵と同じ

である。)

ならびに、1, 3, 5-トリアミノトリアジンとホルムアルデヒドとの共重合物であるメタリンホルムアルデヒド樹脂、1, 3, 5-トリ

アミノトリアジンとリン酸との共重合体であるメラミンフォスフェート化合物、1, 3, 5-トリアミノトリアジンとピロリン酸との化合物、硫酸-2-メラミン、ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの共重合体であるメラミン樹脂、ポリリン酸メラミン、トリグリシジルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリアミノトリアジンが挙げられる。
5 これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。

感光性樹脂組成物塗膜の密着性の観点からは、1, 3, 5-トリアミノトリアジンを用いることが好ましい。また、入手容易性の観点からは、一般式(III)で表されるトリアジン誘導体であることが好ましく、例えばベンゾグアナミン(一般式(III)において R^3 =フェニル基)が好ましく挙げられる。
10

難燃性の見地からは一般式(Ia)~(Id)で表されるメラミンフェノール化合物、一般式(II)で表されるメラミンアクリレート化合物、一般式(IV)で表されるトリアジン誘導体、一般式(V)で表されるイソシアヌレート誘導体、一般式(VI)で表されるイソシアヌレート誘導体、一般式(VII)で表されるトリアジン誘導体、一般式(VIII)で表されるトリアジン誘導体、一般式(IX)で表されるトリアジン誘導体、1, 3, 5-トリアミノトリアジンとリン酸との共重合体であるメラミンフォスフェート化合物、1, 3, 5-トリアミノトリアジンとホルムアルデヒドとの共重合体であるメラミンホルムアルデヒド樹脂、1, 3, 5-トリアミノトリアジンとピロリン酸との化合物、硫酸-2-メラミン、ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの共重合体であるメラミン樹脂、ポリリン酸メラミン、トリグリシジルイソシアヌレート等が好ましい。
15
20

前記一般式(Ia)~(Id)で表される繰り返し単位を有するメラミンフェノール化合物は、1分子内にメラミン単位及びフェノール単位を各々少なくとも1以上有していれば特に制限はない。また、メ
25

ラミン単位とフェノール単位の繰り返し数が複数である場合、メラミン単位及びフェノール単位は連続してブロックの存在してもよいし、ランダムに存在してもよい。

前記一般式 (I) ~ (IX) において、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、及びこれらの構造異性体が挙げられる。

前記一般式 (I) ~ (IX) において、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、及びこれらの構造異性体が挙げられる。

前記一般式 (I) ~ (IX) において、炭素数 6 ~ 18 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基が挙げられ、これらは、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基等で置換されていてもよい。

前記一般式 (I) ~ (IX) において、炭素数 6 ~ 18 のアリレン基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基が挙げられ、これらは、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基等で置換されていてもよい。

以上の前記一般式 (I) ~ (IX) で表される化合物は、アミノ基、

ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数1～20のアルキル基等の置換可能な置換基により置換されていてもよい。

入手可能な(C2)有機窒素系化合物としては、例えば、1, 3, 5-トリアミノトリアジン、ベンゾグアナミン、1, 3, 5-トリ
5 アクロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン(TAF)、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート(一般式(VI)において R^6 =水素原子、 R^7 =エチル基である化合物)、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート(一般式(VI)において R^6 =メチル基、 R^7 =エチル基である化合物)、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)
10 イソシアヌレート、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサプトキシメラミン、ヘキサメチロールメラミン、N-3A、N-6A、N-6M(新中村化学工業(株)製品名)、SetaCure 590、SetaCure 591(AKZO社製品名)、Melapur 200、Melapur MC15(DSMジャパン社製品名)、SG-102、SGO-201(四国化成工業(株)製品名)、アピノン-901、P-7202、MPP-A、SB-201、SB-202、SB-203、SB-254、SB-255、SB-301、SB-302、SB-303、SB-354、SB-355(以上、(株)三和ケミカル製品名)、プラネロンNP(以上、三井化学ファイン(株)製品名)、サイメル300、サイメル301、サイメル3
20 03、サイメル325、サイメル350、サイメル370、サイメル1123(以上、三井サイテック(株)製品名)、メラン523、メラン2000、メラン3000(以上、日立化成工業(株)製品名)、メレム(日産化学工業(株)製品名、一般式(IX)において R^6 =水素原子である化合物)、PMP-100、PMP-200、PMP-300(以上、
25 日産化学工業(株)製品名、ポリリン酸メラミン)などが挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて使用される。

前記(C2)成分の配合量は、感光性樹脂組成物総量に対して、得

られる硬化物の難燃性の観点から 0.2 重量%以上であることが好ましく、耐熱性の観点から 1.0 重量%以下であることが好ましく、0.5 ～ 8 重量%であることがより好ましい。

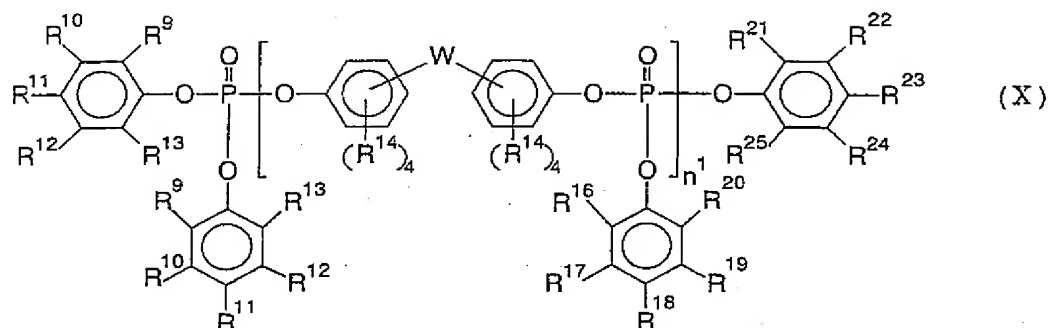
次に、上記 (C3) 金属水酸化物は、本発明に係る感光性樹脂組成物Ⅲの必須成分として用いられるものであり、また、本発明に係る感光性樹脂組成物Ⅰ、組成物Ⅱ、組成物Ⅳのそれぞれに、任意に配合することもできる。

この (C3) 金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸塩水和物、水酸化ニッケル、水酸化チタン、水酸化イリジウムが挙げられる。これらは単独で、又は 2 種類以上を組み合わせて使用される。

上記 (C3) 成分の配合量は、感光性樹脂組成物総量に対して、得られる硬化物の難燃性の観点から 5 重量%以上であることが好ましく、耐熱性の観点から 5.0 重量%以下であることが好ましく、1.0 ～ 4.0 重量%であることがより好ましい。

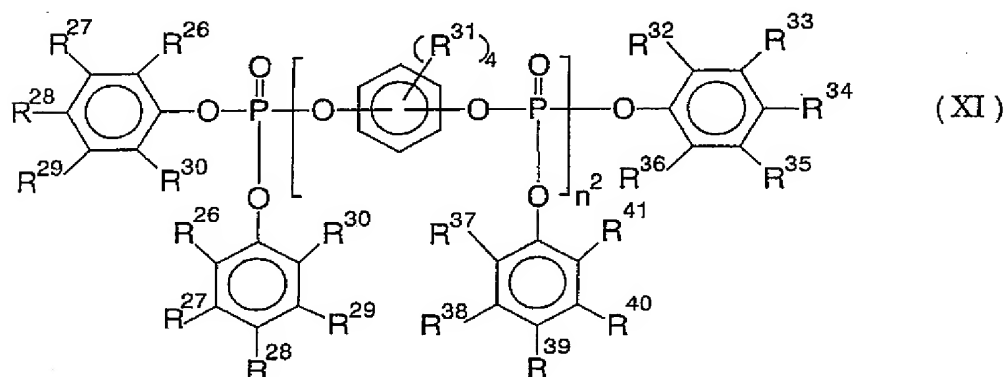
次に、上記 (C4) 有機リン系化合物は、本発明に係る感光性樹脂組成物Ⅳの必須成分として用いられるものであり、また、本発明に係る感光性樹脂組成物Ⅰ、組成物Ⅱ、組成物Ⅲのそれぞれに、任意に配合することもできる。

この (C4) 有機リン系化合物は、分子中にリン原子を含む有機化合物であり、例えば、トリメチルホスファート、トリエチルホスファート、トリフェニルホスファート、トリクレシルホスファート、トリシレンホスファート、クレシルホスファート、2-メタアクリロイルオキシシ2,6-キシレニルホスファート、ジフェニル-2-メタアクリロイルオキシルホスファート、ジフェニルホスファート、下記一般式 (X) で表されるリン酸エステル系化合物：



(式中、 $R^9 \sim R^{25}$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 W は単結合、炭素数1～10のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ あるいは $-N=N-$ を示し、 n' は1以上の整数である。)

下記一般式 (XI) で表されるリン酸エステル系化合物：



(式中、 $R^{26} \sim R^{41}$ は、各々独立に水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、 n'' は1以上の整数である。)

トリアリールリン酸エステル、リン含有エポキシ樹脂が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。

入手可能な(C4)有機リン系化合物としては、例えば、CR-733S、CR-741、CR-747、PX-200(以上、大八化学工業(株)製品名)等の芳香族縮合リン酸エステル、SP-703、SP-601(四国化成工業(株)製品名)、“レオフォス”シリーズの

35、50、65、95、110（以上、味の素(株)製品名）等が挙げられる。また、リソ含有エポキシ樹脂としては、例えば、ZX-1548シリーズの1、2、3、4（東都化成(株)製品名）が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて使用される。上記（C4）成分の配合量は、感光性樹脂組成物総量に対して、得られる硬化物の難燃性の観点から2重量%以上であることが好ましく、耐熱性の観点から50重量%以下であることが好ましく、5～40重量%であることがより好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物（上記組成物Xおよび組成物I～IVをいう；以下同じ）には、必要に応じて、(D)硬化剤を用いることができる。この硬化剤としては、それ自体が熱、紫外線等で硬化する化合物、又は本発明の感光性樹脂組成物中の感光性樹脂成分のカルボキシ基、水酸基等と熱、紫外線等で硬化する化合物が好ましい。上記硬化剤を用いることで、最終硬化膜の耐熱性、密着性、耐薬品性等を向上させることができる。

上記（D）硬化剤としては、例えば、エポキシ化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物等が挙げられる。このエポキシ化合物としては、例えば、ビスフエノールA型エポキシ樹脂、ビスフエノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフエノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフエノールS型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシシアレート等の複素環式エポキシ樹脂、YX4000（油化シエル社製）のビスシレニルグリシジルエーテル等のビスシレノール型エポキシ樹脂が挙げられる。上記尿素化合物としては、ジメチロール尿素等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせて使用される。

この（D）成分を配合する場合の配合量は、感光性樹脂組成物総量に対して、最終硬化塗膜の耐熱性の観点から2重量%以上であること

が好ましく、現像性の観点から 50 重量%以下であることが好ましく、
10～40 重量%であることがより好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物には、最終硬化膜の耐熱性、密着性、耐
薬品性等の諸特性を更に向上させる目的で、エポキシ樹脂硬化剤を使用
5 することができる。

このエポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、
2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチ
ルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メ
チル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類；ジア
10 ミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、
ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導
体等のアミン類；これらの有機酸塩又はエポキシ付加物；三フッ化ホ
ウ素のアミン錯体；エチルジアミノ-S-トリアジン、2, 4-ジア
ミノ-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリ
15 アジン等のトリアジン誘導体；トリエチルアミン、トリエタノールア
ミン、N, N-ジメチルオクチルアミン、N-ベンジルジメチルアミ
ン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ(N-メチル)メラミ
ン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノフェノール)、テトラメチル
グアニジン、m-ジメチルアミノフェノール等の三級アミン類；ポリ
20 ビニルフェノール、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボ
ラック等のポリフェノール類；トリブチルホスフィン、トリフェニル
ホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィンなどの有機ホスフ
イン類が挙げられ、その使用量は、感光性樹脂組成物総量に対して、
0.01～20 重量%であることが好ましく、0.1～10 重量%で
25 あることがより好ましい。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ
て使用される。

さらに、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、希釈剤が

用いられる。この希釈剤としては、例えば、有機溶剤、光重合性化合物が使用できる。有機溶剤としては、例えば、上述した (a1) 成分と (a2) 成分との反応の際に使用される有機溶剤が挙げられる。

上記、光重合性化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メ

タ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類；エチレングリコール、

メトキシエチラエチレン、ポリエチレングリコール等のグリコールの

モノ又はジ (メタ) アクリレート類；N, N-ジメチル (メタ) アク

リルアミン、N-メチロール (メタ) アクリルアミン等の (メタ) ア

クリルアミン類；N, N-メチルアミノエチル (メタ) アクリレート

等のアミノアルキル (メタ) アクリレート類；ヘキサメチロール、ト

リメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロール

プロパン、ジペンタエリスリトール、トリアス-ヒドロキシエチルイソ

シアヌレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキサイドあ

るいはジエチレンオキサイド付加物の多価 (メタ) アクリレート類；フ

エノキシエチル (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのポリエト

キシジ (メタ) アクリレート等のフェノール類のエチレンオキサイド

あるいはプロピレンオキサイド付加物の (メタ) アクリレート類；ジ

リセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシ

ジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等のグリシジルエー

テルの (メタ) アクリレート類が挙げられる。これらは単独で、又は

2種以上を組み合わせて使用される。

この希釈剤が用いられる場合の配合量は、感光性樹脂組成物総量に

対して、光感度の観点から5重量%以上であることが好ましく、耐熱

性の観点から80重量%以下であることが好ましく、10〜70重

量%であることがより好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物には、密着性、塗膜硬度等の諸特性を更

に向上させる目的で、必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、タルク、焼成カオリン、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母等の公知の無機フィラーを配合することができ、その配合量は、感光性樹脂組成物総量に対して、2～80重量%であることが好ましく、5～50重量%であることがより好ましい。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知の着色剤、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等の重合禁止剤、ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、ビニル樹脂系の消泡剤、シランカップリング剤等の公知慣用の各種添加剤を用いることができる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用される。

本発明では、上記添加剤等の配合成分として、ハロゲン原子又はアンチモン原子を含まないものを用いることが好ましく、感光性樹脂組成物の固形分総量（組成物が希釈剤等の溶剤を含む場合にはその溶剤分を除いた、組成物の乾燥重量）に対し、ハロゲン原子又はアンチモン原子の含有量が1重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以下であることがより好ましい。

以上のような成分を含む本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、配合成分をロールミル、ビーズミル等で均一に混練、混合することにより得ることが得ることができる。

得られた感光性樹脂組成物は、例えば、以下のようにして像形成し、硬化塗膜作製に使用される。即ち、フレキシブルプリント配線板等の基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、カーテン

コート法、静電塗装法等の方法で $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の膜厚で塗布し、次に塗膜を $60 \sim 110^\circ\text{C}$ 程度で乾燥させた後、ネガフィルムを直接接触（又は透明なフィルムを介して非接触）させて、紫外線等の活性光を照射し、その後、未露光部を希アルカリ水溶液で溶解除去（現像）する。

次に、必要に応じ、露光部分を紫外線露光等の後露光又は後加熱によって十分に硬化させ、硬化膜を得る。後露光は、例えば $1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ 程度が好ましく、後加熱は、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度で $30 \text{分} \sim 120 \text{分}$ 程度行うことが好ましい。

また、後に詳しく述べるが、感光性樹脂組成物の層を支持体に積層して、感光性エレクトロニクスとすることもできる。

本発明の感光性樹脂組成物は、プリント配線板や半導体等の電気、電子材料分野に用いることが可能であり、ボールグリッドアレイ用配線板、チップサイズパッケージ用配線板、フレキシブルプリント配線板、高密度多層基板、テープキャリア等において、ハロゲン系化合物及びアノニウム系化合物を含まず、難燃性、耐熱性、機械特性、密着性、耐薬品性等に優れたソルダークラスレジスト、層間絶縁膜（ビルドアップ材）、めっきレジスト等として使用することができる、非ハロゲン系、非アノニウム系の感光性樹脂組成物として好適である。

次に、本発明に係る感光性エレクトロニクス、すなわち、上述した感光性樹脂組成物X、感光性樹脂組成物I～IVからなるレジスト層が支持体上に形成されてなる感光性エレクトロニクス、について図面を参照しながら説明する。

図1は、感光性エレクトロニクスの一実施形態を模式的に示したものである。図1は、感光性エレクトロニクス1は、支持体11と、その上に形成されたレジスト層（感光性樹脂組成物層）12とを含んでいる。支持体11としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリ

エチレン、ポリエステル等の重合体フィルムを好ましく用いることができる。重合体フィルムの厚みは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。支持体 11 上へのレジスト層 12 の形成方法は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物の溶液を塗布、乾燥することにより好ましく得ることができる。塗布される感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。塗布は、例えば、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアナイフコータ、ダイコータ、バーコータ等の公知の方法で行うことができる。乾燥は、 $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 、 $5 \sim 30$ 分間程度で行うことができる。また、レジスト層 12 中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点から、2 重量%以下とすることが好ましい。レジスト層表面を、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムからなる保護フィルムで被覆してもよい。

次に、本発明に係るレジストパターンの製造法について、その工程の一例を模式的に示した図 2 を参照しながら説明する。

まず、工程 (i) として、上述した本発明の感光性樹脂組成物 X、感光性樹脂組成物 I~IV からなるレジスト層を基板上に積層する。積層方法は任意であるが、例えば、図 2 (A) にみるように、ガラス繊維入りエポキシ樹脂等からなるベース 21 上に銅等からなる被加工層 22 を有する基板 2 上に、上述した感光性エlement 1 を、レジスト層 12 が被加工層 22 の表面に密着するようにして積層する。積層に先立ち、感光性エlement 1 のレジスト層 12 上に保護フィルム (図示せず) が存在している場合には、保護フィルムを除去する。この積層方法としては、例えば、レジスト層 12 を $70 \sim 130^\circ\text{C}$ 程度に加熱しながら、基板 2 に $0.1 \sim 1 \text{ MPa}$ 程度 ($1 \sim 10 \text{ kgf/cm}^2$ 程度) の圧力で圧着することにより積層する方法が挙げられ、減圧下で積層することも可能である。

- レジスト層の積層が完了した後、工程 (ii) として、画像状に活性光線を照射して、露光部の前記レジスト層を光硬化させる。画像状に活性光線を照射させる方法として、例えば、図 2 (B) にみるように、マスクパターン 3 を通してレジスト層 1 2 上に、画像状に活性光線を照射し、露光部のレジスト層 1 2 を光硬化させることができる。マスクパターン 3 は、ネガ型でもポジ型でもよく、一般に用いられているものを使用できる。活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線、可視光を有効に放射するものが用いられる。また、マスクパターンを用いずにレーザー直接描画露光を行うこともできる。
- 露光後、工程 (iii) として、未露光部のレジスト層を現像により選択的に除去することにより、図 2 (C) に示すようにレジストパターン 1 2 1 が形成される。なお、工程 (ii) の露光は、レジスト層 1 2 への光照射が妨げられない限り、支持体 1 1 が存在した状態で行うことができるが、その場合には、現像に先立ち支持体 1 1 を除去する。現像は、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウェット現像、ドライ現像等で未露光部を除去することにより行われる。上記アルカリ性水溶液を好ましく用いることができ、例えば、0.1 ～ 5 重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1 ～ 5 重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1 ～ 5 重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液が挙げられる。このアルカリ性水溶液の pH は 9 ～ 11 の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を混入させてもよい。上記現像の方式としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、フラッシュ、スラッシュが挙げられる。
- 現像後の処理として、必要に応じて 60 ～ 250℃ 程度の加熱又は

0. $2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 程度の露光を行うことにより、形成されたレジストパターンをさらに硬化するようにしてもよい。

次に、本発明に係るレジストパターン積層基板は、本発明に係る感光性樹脂組成物 X 又は組成物 I ～ IV からなるレジスト層を用いて得られるレジストパターンが基板上に積層されてなるものである。この積層基板は、公知の任意の方法により製造することができる。

次に、本発明を、実施例を参照してさらに詳しく説明する。なお、合成例中及び実施例中の「部」は重量部を示す。

10 合成例 1

YDCN704（東都化成(株)製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）220部、アクリル酸72部、ハイドロキノン1.0部、カルビトールアセテート180部を仕込み、90℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。

15 次に、得られた混合物を60℃に冷却し、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム1部を仕込み、100℃に加熱して、酸価が1mgKOH/gになるまで反応させた。

続いて、テトラヒドロ無水フタル酸152部とカルビトールアセテート100部を仕込み、80℃に加熱し、6時間反応させて冷却し、
20 固形分濃度が60%になるようにカルビトールアセテートで希釈して、感光性樹脂P1を得た。

合成例 2

25 EPPN502H（日本化薬(株)製、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂）330部に、アクリル酸144部、ハイドロキノン1.5部、カルビトールアセテート250部を仕込み、90℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。

次に、得られた混合物を 60℃に冷却し、塩化ベンジルトリメチル
 アミノニウム 2部を仕込み、100℃に加熱して、酸価が 1 mgKOH/g
 になるまで反応させた。

続いて、テトラヒドロ無水フタル酸 230部とカルピトールアセテ
 ート 180部を仕込み、80℃に加熱し、6時間反応させて冷却し、
 固形分濃度が 60%になるようにカルピトールアセテートで希釈して、
 感光性樹脂 P 2を得た。

合成例 3

YDF 2001 (東都化成(株)製、ビスフェノール F 型エポキシ樹
 脂) 475部、アクリル酸 72部、ハイドロキノノン 0.5部、カルピ
 トールアセテート 120部を仕込み、90℃に加熱、攪拌して反応混

合物を溶解した。

次に、得られた混合物を 60℃に冷却し、塩化ベンジルトリメチル
 アミノニウム 2部を仕込み、100℃に加熱して、酸価が 1 mgKOH/g
 になるまで反応させた。

続いて、無水マレイン酸 98部とカルピトールアセテート 85部を
 仕込み、80℃に加熱し、6時間反応させて冷却し、固形分濃度が 6
 0%になるようにカルピトールアセテートで希釈して、感光性樹脂 P
 3を得た。

実施例 1～3 2 及び比較例 1～4

表 1 に示す配合組成に従って組成物を配合し、3本ロールミルで混
 練して調製した。

これをスクリーン印刷法により、120メッシュのテフロンスクリ
 ーンを用いて、30μmの厚さ(乾燥後)になるように銅張り積層板
 (MCL-R0-67G、基材厚 0.3 mm、日立化成工業(株)製)に

塗布し、80℃で30分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次に所定のパターンを有するネガマスクを塗膜に密着させ、紫外線露光装置を用いて500 mJ/cm²露光した。

その後、1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間0.18 MPaの圧力
5 でスプレー現像し、未露光部を溶解現像した。

得られた像を用いて現像性、光感度を評価し、次に150℃で1時間加熱し試験板を作成した。

試験板について、後述の密着性、耐酸性、耐アルカリ性、はんだ耐熱性、耐熱衝撃性の試験を行った。表2に評価結果をまとめて示した。

10 なお、試験方法及び評価方法は下記のとおりである。

〔密着性〕

JIS K5400に準じて、試験片に1 mmのごぼん目を100個作成して、セロハンテープにより剥離試験を行った。ごぼん目の剥離状態を観察し、以下の基準で評価した。

15 A : 90 / 100 以上剥離なし

B : 50 / 100 以上 90 / 100 未満で剥離なし

C : 0 / 100 ~ 50 / 100 未満で剥離なし

〔耐酸性〕

試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分間浸漬し、JIS K5
20 400に準じて、試験片に1 mmのごぼん目を100個作成して、セロハンテープにより剥離試験を行った。ごぼん目の剥離状態を観察し、以下の基準で評価した。

A : 90 / 100 以上剥離なし

B : 50 / 100 以上 90 / 100 未満で剥離なし

25 C : 0 / 100 ~ 50 / 100 未満で剥離なし

〔耐アルカリ性〕

試験片を5%水酸化ナトリウム水溶液に室温で30分間浸漬し、J

IS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100個作成して、セロハンテープにより剥離試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、以下の基準で評価した。

A: 90/100以上剥離なし

B: 50/100以上90/100未満で剥離なし

C: 0/100~50/100未満で剥離なし

〔はんだ耐熱性〕

試験片にロジン系フラックス又は水溶性フラックスを塗布し、260℃のはんだ槽に10秒間浸漬した。これを1サイクルとして、6サイクル繰り返した後、塗膜外観を目視観察した。

A: 塗膜外観に異常(剥離、フクレ)がなく、はんだのもぐり

のないもの

B: 塗膜外観に異常(剥離、フクレ)又ははんだのもぐりのあ

るもの

〔耐熱衝撃性〕

試験片に対し、-55℃/30分、125℃/30分を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、試験片を目視観察及び顕微鏡観察した。

A: クラック発生なし

B: クラック発生あり

〔難燃性〕

基材としてノロゲン銅張積層板(MCL-RO-67G, 基材厚0.3mm)を用いて片面50μm厚で両面にレジストを塗布した後、UL94Vに規定される試験片を作成し、UL94Vの規格に準じた垂直燃焼試験を行った。

A: クランプまで残炎せず、10秒以内に消火し、且つ、305mm下の綿を発火するflaming粒を滴下しないもの(UL94V-

0 達成)

B : クランプまで残炎せず、30 秒以内に消火し、且つ、30
5 mm 下の綿を発火する flaming 粒を滴下しないもの (UL 94 V -
1 達成)

5 C : UL 94 V - 0 も UL 94 V - 1 も達成しないもの

【表 1-1】

配合成分／重量部	実 施 例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	感光性樹脂 P 1 感光性樹脂 P 2 感光性樹脂 P 3	70 0 0	0 70 0	0 0 70	0 0 0	70 0 0	70 0 0	70 0 0	0 70 0	0 0 70	0 0 0	0 0 0
	ZFR1122 ZFR1179	0 0	0 0	70 0	0 70	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	70 0	0 70
B	1,3,5-トリメチルベンゼン DFTX-S	5 0.5	5 0.5	5 0.5	5 0.5	5 0.5	5 0.5	5 0.5	5 0.5	5 0.5	5 0.5	5 0.5
C 1	KEMGARD911A KEMGARD911C FLAMTARD-H HA-1	5 0 0 0	0 5 0 0	0 0 5 0	0 0 0 5	0 5 0 0	0 0 5 0	5 0 0 0	0 0 0 0	0 0 5 0	0 0 0 0	5 0 0 0
C 2	1,3,5-トリメチルベンゼン SG-102 SGO-201 Melapur200 MPP-A γ-ブチロラクトン NP N-3A アセチルトリブチルアンモニウム塩 D*	5 0 0 0 0 0 0 0 0	0 5 0 0 0 0 0 0 0	0 0 5 0 0 0 0 0 0	0 0 0 5 0 0 0 0 0	0 0 0 0 5 0 0 0 0	0 0 0 0 0 5 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0 0 0	3 0 0 0 0 0 0 0 0	3 0 0 0 0 0 0 0 0	3 0 0 0 0 0 0 0 0	3 0 0 0 0 0 0 0 0
C 3	水酸化ナトリウム	30	30	30	30	10	10	10	0	0	5	5
C 4	CR-747 PX-200 ZX-1548-3 SP-703 V474X 110	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	0 0 0 0 0	5 0 0 0 0	0 5 0 0 0	0 0 5 0 0	0 0 0 5 0
D	It-J-1 828	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
着色剤	7-メチル-2-ナフチル	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
難燃剤	三酸化アンチモン BREN-S EBR-100	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
希釈剤	アクリル DPFA	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
7-メチル-2-ナフチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
硫酸ナトリウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

アセチルトリブチルアンモニウム塩 D*: 1,3,5-トリメチルベンゼン

【表 1-2】

配合成分／重量部		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
A	感光性樹脂 P 1	70	0	0	0	70	0	0	0	70	0	0	0
	感光性樹脂 P 2	0	70	0	0	0	70	0	0	0	70	0	0
	感光性樹脂 P 3	0	0	70	0	0	0	70	0	0	0	70	0
	ZFR1122	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZFR1179	0	0	0	70	0	0	0	0	0	0	0	0
B	イタロン 7907	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5
	イタロン DETX-S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C 1	KEMGARD911A	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	0	5
	KEMGARD911C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	FLAMTARD-H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	HA-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C 2	1,3,5-トリメチルベンゼン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SG-102	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
	SGO-201	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0
	Melapur200	5	5	5	5	0	0	0	0	0	0	5	0
	MPP-A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	7-アミノ-NP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
	N-3A	0	0	0	0	5	5	0	0	0	0	0	0
	ハサビド ロシアシン D*	0	0	0	0	0	0	5	5	0	0	0	0
	水酸化アルミニウム	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	10
	CR-747	5	5	5	0	5	5	5	0	5	5	5	0
C 4	PX-200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZX-1548-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SP-703	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イタロン 110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	イタロン 828	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
着色剤 難燃剤	フタロン・7-ル	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	三酸化アンチモン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	BREN-S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EBR-100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ガブット DPHA	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5
希釈剤 フイラー	シリカ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
	硫酸バリウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10

ハサビド ロシアシン D* : 1,3,5-トリメチルベンゼン

【表 1-3】

配合成分／重量部	実 施 例												比 較 例			
	25	26	27	28	29	30	31	32	1	2	3	4				
A	25	26	27	28	29	30	31	32	1	2	3	4				
感 光 性 樹 脂 P 1	70	70	70	70	0	70	70	70	70	0	70	0				
感 光 性 樹 脂 P 2	0	0	0	0	70	0	0	0	0	70	0	70				
感 光 性 樹 脂 P 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
ZFR1122	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
ZFR1179	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
B	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5				
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				
C 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
KENGARD911A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
KENGARD911C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
FLAMTARD-H	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
HA-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
C 2	0	0	5	5	5	0	0	0	0	0	0	5				
1,3,5-トリメチルベンゼン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
SG-102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
SGO-201	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
Melanur200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
MPP-A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
7-トリメチル-NP	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
N-3A	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
アサヒ・ロイヤル D*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
C 3	10	10	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0				
水酸化ナトリウム	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
C 4	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0				
CR-747	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
PX-200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
ZX-1548-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
SP-703	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
V47A110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
D	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6				
It-J-828	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				
着色剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
難燃剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
三酸化アンチモン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
BREN-S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
EBR-100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
希釈剤	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5				
ナラット DPHA	10	10	10	15	15	10	10	10	10	10	10	10				
シリカ	10	10	20	15	15	20	20	20	20	20	20	20				
硫酸ナリウム	10	10	10	15	15	10	10	10	10	10	10	10				

アサヒ・ロイヤル D* : 1,3,5-トリメチルベンゼン-D-S-トリメチル

(表2)

評価 ハロゲン含有量/wt% アンチモン含有量/wt% 密着性 耐酸 耐アルカリ性 耐はんだ耐熱性 耐熱衝撃性 耐燃	実 施 例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ハロゲン含有量/wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
アンチモン含有量/wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
密着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐アルカリ性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐はんだ耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐熱衝撃性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐燃	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価 ハロゲン含有量/wt% アンチモン含有量/wt% 密着性 耐酸 耐アルカリ性 耐はんだ耐熱性 耐熱衝撃性 耐燃	実 施 例											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ハロゲン含有量/wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
アンチモン含有量/wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
密着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐アルカリ性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐はんだ耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐熱衝撃性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐燃	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価 ハロゲン含有量/wt% アンチモン含有量/wt% 密着性 耐酸 耐アルカリ性 耐はんだ耐熱性 耐熱衝撃性 耐燃	実 施 例											
	25	26	27	28	29	30	31	32	1	2	3	4
ハロゲン含有量/wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	41	35
アンチモン含有量/wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	84	0	84
密着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸	A	A	B	B	B	B	B	B	C	C	C	A
耐アルカリ性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐はんだ耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐熱衝撃性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	A	B
耐燃	A	A	B	B	B	A	A	A	C	A	A	A

注：表中のハロゲン含有量及びアンチモン含有量は、それぞれ、難燃剤化合物中の量である。

なお、配合表において使用した各材料を以下に示す。

- ZFR1122：酸含有エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、固形分濃度60重量%）
 ZFR1179：酸含有ゴム変性エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、固形分濃度重量60%）

- イルガキュア907：2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕モルフォリノ-1-プロパノール（チバ・スベシヤリテイ・ケミカルズ（株）製）
 カヤキュアDETX-S：2,4-ジエチルチオキサントール（日本化薬（株）製）

- 10 KEMGARD911A：モリブデン酸亜鉛化合物（日本シヤーウイン・ウイリアムズ（株）製）
 KEMGARD911C：モリブデン酸亜鉛化合物（日本シヤーウイン・ウイリアムズ（株）製）
 15 FLAMTARD-H：スズ酸亜鉛化合物（日本軽金属（株）製）
 HA-1：ホウ酸亜鉛化合物（堺化学工業（株）製）
 SG-102：トリアジン誘導体（四国化成工業（株）製）
 SGO-201：トリアジン誘導体（四国化成工業（株）製）

- Melapur200：1,3,5-トリアミノトリアジンとトリン酸との共重合物（DSMジャパン（株）製）
 20 MPP-A：リン酸メラミン誘導体（（株）三和ケミカル製）
 フラネロンP：トリアジン誘導体（三井化学フロン（株）製）
 N-3A：メラミンアクリレート（新中村化学工業（株）製）
 エピコート828：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ（株）製）

- 25 BREN-S：臭素含有エポキシ樹脂（日本化薬（株）製；臭素含有量35重量%）

EBR-100:臭素化ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂 (マナック(株)製; 臭素含有量41重量%)

カヤラッドDPHA:ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (日本化薬(株)製)

5 CR-747:リン酸エステル化合物 (大八化学工業(株)製; 前記一般式(X)において $R^9 \sim R^{12}$, $R^{14} \sim R^{19}$, $R^{22} \sim R^{25}$ は水素原子、 R^{13} , R^{20} , R^{21} はメチル基、Wはプロピレン基である)

PX-200:リン酸エステル化合物 (大八化学工業(株)製)

ZX-1548-3:リン含有エポキシ樹脂 (東都化成(株)製)

10 SP-703:リン酸エステル化合物 (四国化成工業(株)製)

レオフォス110:リン酸エステル化合物 (味の素(株)製)

本願の開示は、1999年10月22日に出願された特願平11-300995号、1999年10月28日に出願された特願平11-307516号、1999年10月29日に出願された特願平11-307946号、1999年10月29日に出願された特願平11-307947号、2000年6月29日に出願された特願2000-196492号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用により援用される。

20 既に述べられたもの以外に、本発明の新規かつ有利な特徴から外れることなく、上記の実施形態に様々な修正や変更を加えてもよいことに注意すべきである。従って、そのような全ての修正や変更は、添付の請求の範囲に含まれることが意図されている。

請求の範囲

1. (A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び(C) 難燃剤を含
有してなり、前記難燃剤化合物中のハロゲン原子又はフッ素原子
の含有量が5重量%以下である感光性樹脂組成物。

2. 前記ハロゲン原子又はフッ素原子の含有量が3重量%以
下である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

3. 前記ハロゲン原子又はフッ素原子の含有量が1重量%以
下である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

4. 前記ハロゲン原子又はフッ素原子の含有量が0.5重量%
以下である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

5. 前記ハロゲン原子又はフッ素原子の含有量が0.1重量%
以下である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

6. 厚み0.3mmのノブハロゲン銅張積層板の両面に各々厚み5
0 μ mの感光性樹脂組成物を有する積層板のUL94Vの規格に従
う難燃性が、UL94V-0またはV-1の基準を満たす請求項1記
載の感光性樹脂組成物。

7. (A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び(C) 亜鉛化合
物を含有してなる感光性樹脂組成物。

8. 前記(C) 亜鉛化合物が酸および亜鉛から合成される化合物
である請求項7記載の感光性樹脂組成物。

9. 前記酸がトリブチン酸、リン酸、ヘキサヒドロオクソスズ酸、
スズ酸及びホウ酸からなる群から選択されるものである請求項8記載
の感光性樹脂組成物。

10. 前記(C) 亜鉛化合物が、トリブチン酸カルシウム亜鉛、モ
リブチン酸亜鉛、酸化亜鉛、リン酸亜鉛、ヘキサヒドロオクソスズ酸
亜鉛、スズ酸亜鉛及びホウ酸亜鉛からなる群から選択されるものであ

る請求項 7 記載の感光性樹脂組成物。

1 1. さらに (C 2) 有機窒素系化合物、(C 3) 金属水酸化物及び (C 4) 有機リン系化合物のうちの 1 以上を含有する請求項 7 記載の感光性樹脂組成物。

5 1 2. 組成物の総量に対して、前記 (A) 成分が 1 0 ～ 9 0 重量%、前記 (B) 成分が 0. 5 ～ 2 0 重量%、前記 (C 1) 成分が 0. 5 ～ 2 0 重量%含まれている請求項 7 記載の感光性樹脂組成物。

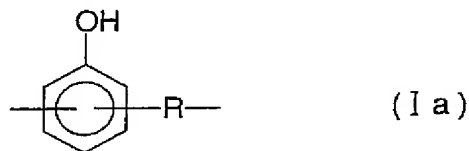
1 3. 前記 (C 2) 成分が含まれる場合その配合量が組成物の総量に対して 0. 2 ～ 1 0 重量%であり、前記 (C 3) 成分が含まれる場合
10 その配合量が組成物の総量に対して 5 ～ 5 0 重量%であり、前記 (C 4) 成分が含まれる場合その配合量が組成物の総量に対して 2 ～ 5 0 重量%である請求項 1 1 記載の感光性樹脂組成物。

1 4. (A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C 2) 有機窒素系化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

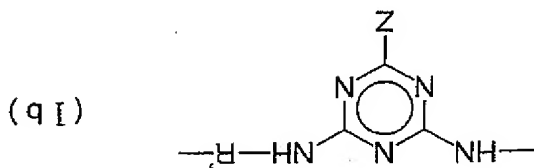
15 1 5. 前記 (C 2) 有機窒素系化合物が、1 分子中に少なくとも 3 つの窒素原子を有するものである請求項 1 4 記載の感光性樹脂組成物。

1 6. 前記 (C 2) 有機窒素系化合物がトリアジン系化合物である請求項 1 4 記載の感光性樹脂組成物。

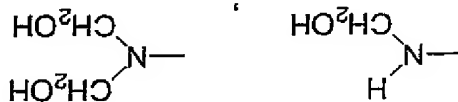
1 7. 前記トリアジン系化合物が一般式 (I a) および一般式 (I b) で表される繰り返し単位を有するメラミンフェノール化合物である請求項 1 6 記載の感光性樹脂組成物。



(式中、R は 2 価の有機基を示す。)



(式中、R' は2価の有機基を示し、Zは-NH₂、

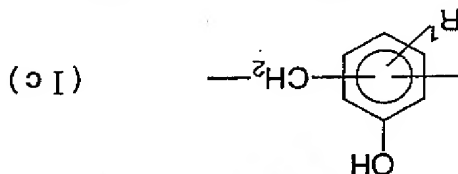


又は炭素数6～18のアリール基を示す。)

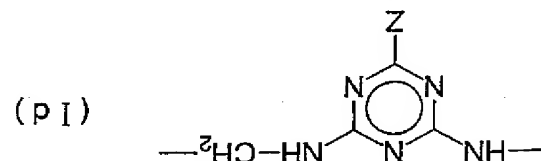
18. 前記トリアジン系化合物が一般式(1c)および一般式(1d)

で表される繰り返し単位を有するメラミンノール化合物である請

求項16記載の感光性樹脂組成物。



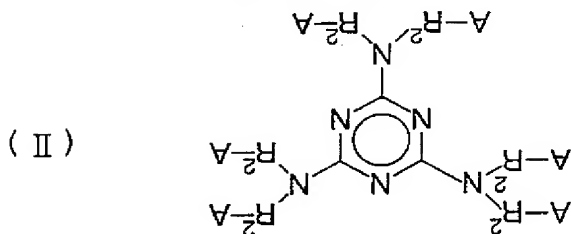
(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示す。)



(式中、Zは上記一般式(1b)におけるZと同じである。)

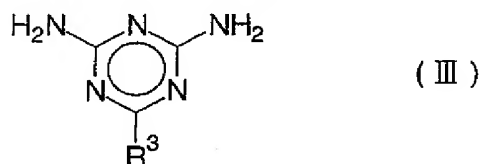
19. 前記トリアジン系化合物が一般式(II)で表されるメラミンノール

トリレート化合物である請求項16記載の感光性樹脂組成物。



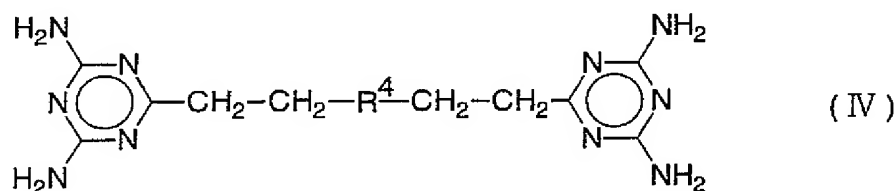
(式中、6つのAは各々独立に(メタ)アクリロイル基を示し、6つのR²は各々独立に2価の有機基を示す。)

20. 前記トリアジン系化合物が一般式(Ⅲ)で表されるトリアジン誘導体である請求項16記載の感光性樹脂組成物。



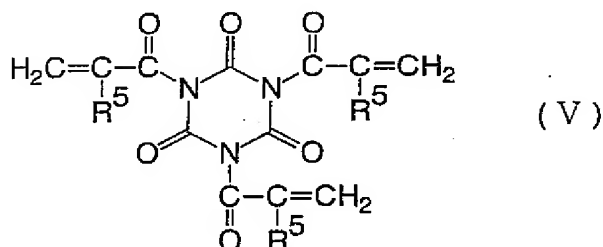
5 (式中、R³は炭素数1～10の1価の脂肪族基又は炭素数6～18のアリール基を示す。)

21. 前記トリアジン系化合物が一般式(Ⅳ)で表されるトリアジン誘導体である請求項16記載の感光性樹脂組成物。



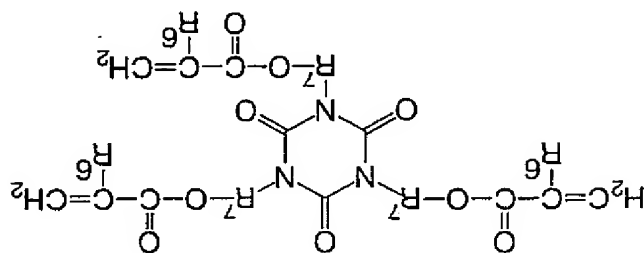
10 (式中、R⁴は炭素数1～10の2価の脂肪族基又は炭素数6～18のアリーレン基を示す。)

22. 前記トリアジン系化合物が一般式(V)で表されるイソシアヌレート誘導体である請求項16記載の感光性樹脂組成物。



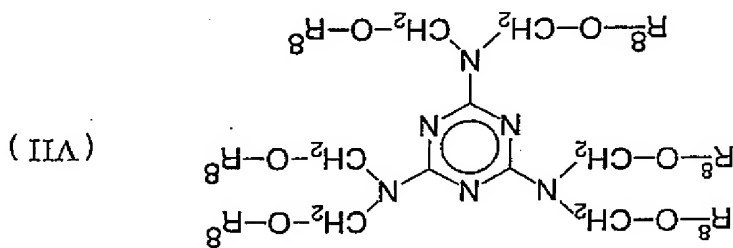
(式中、3つのR⁵は各々独立に水素原子又はメチル基を示す。)

15 23. 前記トリアジン系化合物が一般式(VI)で表されるイソシアヌレート誘導体である請求項16記載の感光性樹脂組成物。



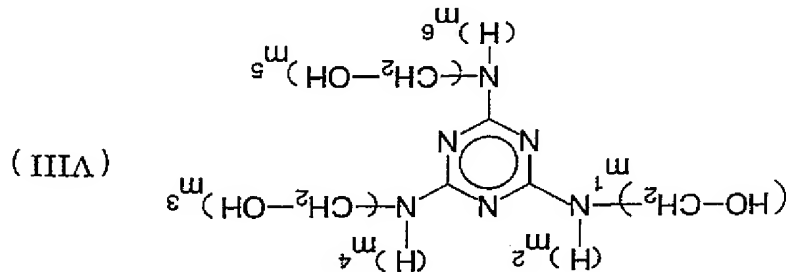
(式中、3つのR⁶は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのR⁷は各々独立に炭素数1～10のアルキル基を示す。)

24. 前記トリアジン系化合物が一般式(VI)で表されるトリアジン誘導体である請求項16記載の感光性樹脂組成物。



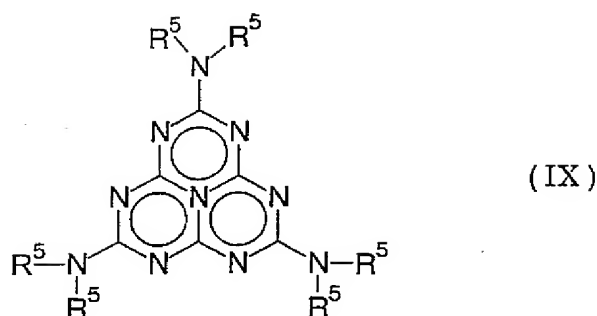
(式中、6つのR⁸は各々独立に炭素数1～10のアルキル基を示す。)

25. 前記トリアジン系化合物が一般式(VIII)で表されるトリアジン誘導体である請求項16記載の感光性樹脂組成物。



(式中、m¹～m⁶は各々独立に0、1又は2であり、(m¹+m²)=(m³+m⁴)=(m⁵+m⁶)=2である。)

26. 前記トリアジン系化合物が一般式(IX)で表されるトリアジン誘導体である請求項16記載の感光性樹脂組成物。



(式中、6つの R^5 は各々独立に前記一般式(V)における R^5 と同じである。)

27. 前記トリアジン系化合物が1, 3, 5-トリアミノトリアジン
 5 とホルムアルデヒドとの共重合物であるメラミンホルムアルデヒド樹脂、1, 3, 5-トリアミノトリアジンとリン酸との共重合物であるメラミンフォスフェート化合物、1, 3, 5-トリアミノトリアジンとピロリン酸との化合物、硫酸-2-メラミン、ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとの共重合物であるメラミン樹脂、ポリリン酸メラ
 10 ミン及びトリグリシジルイソシアヌレートからなる群から選択されるものである請求項16記載の感光性樹脂組成物。

28. 前記トリアジン系化合物が1, 3, 5-トリアミノトリアジンである請求項16記載の感光性樹脂組成物。

29. さらに(C3)金属水酸化物及び(C4)有機リン系化合物の
 15 うちの1以上を含有する請求項14記載の感光性樹脂組成物。

30. 組成物の総量に対して、前記(A)成分が10~90重量%、前記(B)成分が0.5~20重量%、前記(C2)成分が0.2~10重量%含まれている請求項14記載の感光性樹脂組成物。

31. 前記(C3)成分が含まれる場合その配合量が組成物の総量
 20 に対して5~50重量%であり、前記(C4)成分が含まれる場合その配合量が組成物の総量に対して2~50重量%である請求項29記載の感光性樹脂組成物。

32. (A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び(C3) 金属水酸化物を含有してなる感光性樹脂組成物。

33. 前記(C3) 金属水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化セシウム、水酸化テラニウム及び水酸化イリジウムからなる群から選択されるものである請求項32記載の感光性樹脂組成物。

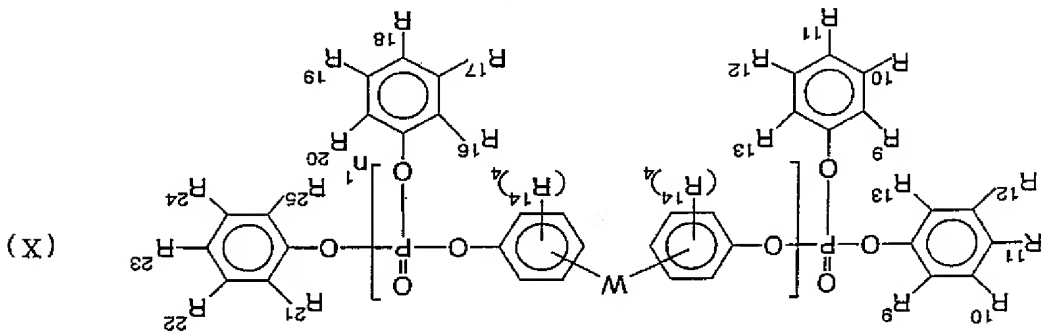
34. さらに(C4) 有機リン系化合物を含有する請求項32記載の感光性樹脂組成物。

35. 組成物の総量に対して、前記(A) 成分が10～90重量%、前記(B) 成分が0.5～20重量%、前記(C3) 成分が5～50重量%含まれている請求項32記載の感光性樹脂組成物。

36. 前記(C4) 成分の配合量が組成物の総量に対して2～50重量%である請求項32記載の感光性樹脂組成物。

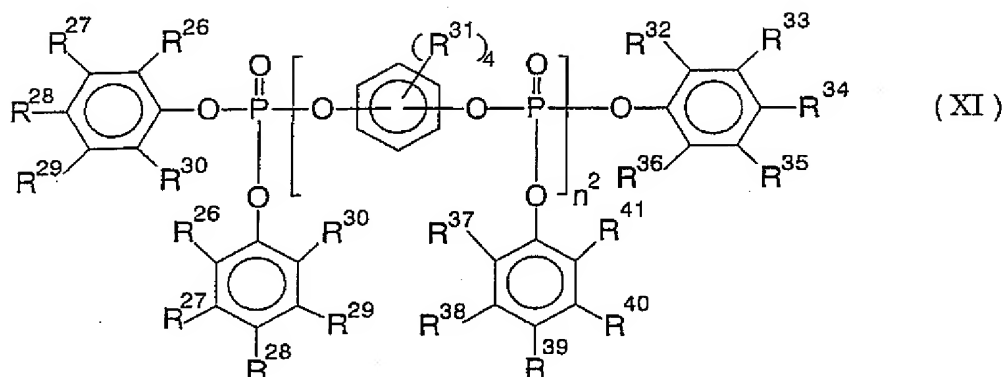
37. (A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び(C4) 有機リン系化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

38. 前記(D) 有機リン系化合物が、一般式(X)：



(式中、R¹～R²⁵は各々独立に水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、Wは単結合、炭素数1～10のアルキル基、-S-、-O-、-CO-あるいは-N=N-を示し、n¹は1以上の整数である。)

で表されるリン酸エステル系化合物、一般式 (XI) :



(式中、 $R^{26} \sim R^{41}$ は、各々独立に水素原子又は炭素数1～10のア
ルキル基、 n^2 は1以上の整数である。)

で表されるリン酸エステル系化合物及びリン含有エポキシ樹脂からなる群から選択されるものある請求項37記載の感光性樹脂組成物。

39. 組成物の総量に対して、前記(A)成分が10～90重量%、前記(B)成分が0.5～20重量%、前記(C4)成分が2～50重量%含まれている請求項37記載の感光性樹脂組成物。

40. さらに(D)硬化剤を含有する請求項7、14、32又は37のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

41. 前記(D)成分の配合量が、組成物の総量に対して2～50重量%である請求項40記載の感光性樹脂組成物。

42. 前記(A)感光性樹脂が、(a1)エポキシ樹脂と(a2)不飽和基含有モノカルボン酸との反応生成物に(a3)飽和又は不飽和基含有多塩基酸無水物を反応させて得られるものである請求項1、7、14、32又は37のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

43. 前記(a1)エポキシ樹脂が、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂及びゴム変性エポキシ樹脂からなる群から選択されるものである請求項

- 4 2 記載の感光性樹脂組成物。
- 4 4. (A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C) 難燃剤を含む有してなり、前記難燃剤化合物中のハロゲン原子又はフenchen原子の含有量が5重量%以下である感光性樹脂組成物からなるレジスト層が支持体上に形成されてなる感光性エレクト。
- 4 5. 前記 (C) 難燃剤が、(C 1) 亜鉛化合物、(C 2) 有機窒素系化合物、(C 3) 金属水酸化物及び (C 4) 有機リン系化合物からなる群から選択されるものである請求項 4 4 記載の感光性エレクト。
- 4 6. 以下の工程を含むレジストパターンへの製造法：
i) (A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C) 難燃剤を含む有してなり、前記難燃剤化合物中のハロゲン原子又はフenchen原子の含有量が5重量%以下である感光性樹脂組成物からなるレジスト層を基板上に積層する工程；
ii) 画像状に活性光線を照射して、露光部の前記レジスト層を光硬化させる工程；
iii) 未露光部の前記レジスト層を現像により選択的に除去してレジストパターンを形成する工程。
- 4 7. 前記 (C) 難燃剤が、(C 1) 亜鉛化合物、(C 2) 有機窒素系化合物、(C 3) 金属水酸化物及び (C 4) 有機リン系化合物からなる群から選択されるものである請求項 4 6 記載のレジストパターンへの製造法。
- 4 8. 請求項 4 6 記載のレジストパターンへの製造法により製造されたレジストパターン。
- 4 9. (A) 感光性樹脂、(B) 光重合開始剤及び (C) 難燃剤を含む有してなり、前記難燃剤化合物中のハロゲン原子又はフenchen原子の含有量が5重量%以下である感光性樹脂組成物からなるレジスト層を用いて得られるレジストパターンが基板上に積層されてなるレジスト

トパターン積層基板。

50. 前記(C)難燃剤が、(C1)亜鉛化合物、(C2)有機窒素系化合物、(C3)金属水酸化物及び(C4)有機リン系化合物からなる群から選択されるものである請求項49記載のレジストパターン積層基板。

5

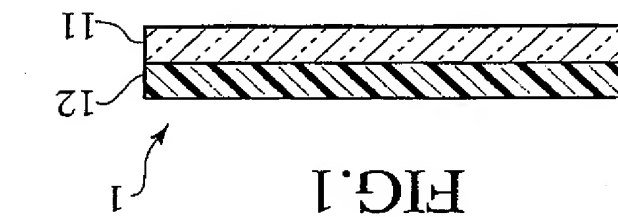


FIG. 1

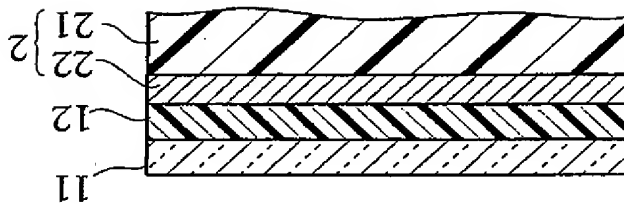


FIG. 2A

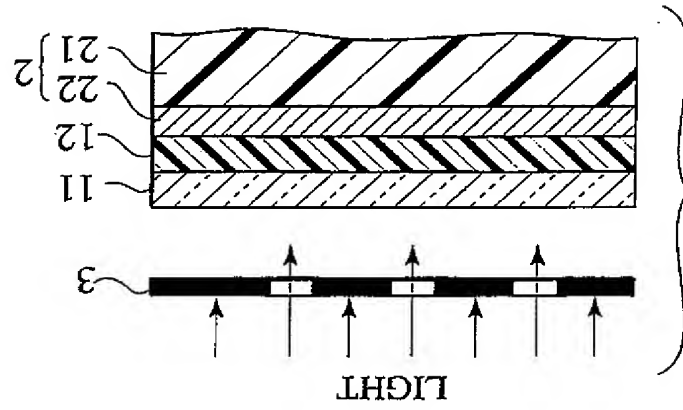


FIG. 2B

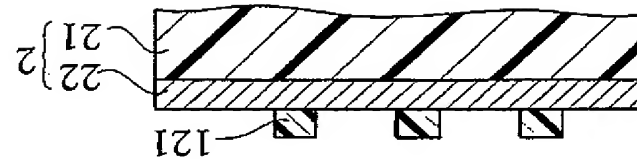


FIG. 2C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03F7/004, C08L61/34, C08L61/28, C08L101/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03F7/004, C08L61/34, C08L61/28, C08L101/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-258446, A (Toshiba Chemical Corporation), 03 October, 1997 (03.10.97) (Family: none)	1-6, 44-49
X	JP, 11-184087, A (Sumitomo Bakelite Company, Limited.), 09 July, 1999 (09.07.99), Claims, Par. No. [0020], (Family: none)	1-6, 44-49
X	JP, 8-292567, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 November, 1996 (05.11.96) (Family: none)	1-6, 44-49
X	JP, 11-288090, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims 7, 8, 10 (Family: none)	1-6, 44-49
X	JP, 2-294371, A (Toshiba Corporation), 05 December, 1990 (05.12.90), page 3, lower right column to page 4, upper left column (Family: none)	1-6, 44-49
PX	JP, 2000-3039, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00) (Family: none)	1-6, 44-49

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2001 (16.01.01)Date of mailing of the international search report
30 January, 2001 (30.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07380

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
 Claims 1 to 6 and 44 to 49 are inventions having the same technical feature in that a photopolymerization resin composition comprising a photoreactive resin, a photopolymerization initiator and a flame retardant; claims 7 to 13 and 50 are inventions having the same technical feature in that a photopolymerization resin composition comprising a photoreactive resin, a photopolymerization initiator and a zinc compound; claims 14 to 36 are inventions having the same technical feature in that a photopolymerization resin composition comprising a photoreactive resin, a photopolymerization initiator and an organic phosphorus compound.
 The technical feature that a photopolymerization resin composition comprising a photoreactive resin, a photopolymerization initiator and a flame retardant, a photopolymerization initiator and a zinc compound, a photopolymerization resin composition comprising a photoreactive resin, a photopolymerization initiator and an organic phosphorus compound, there are no common matters among the above four groups of claims which appear accordingly, there are no common matters among the above four groups of claims which appear to be a special technical feature in accordance with PCT Rule 13.2. The four groups of claims do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
 Claims 1 to 6, 44 to 49

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/004, C08L61/34, C08L61/28, C08L101/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/004, C08L61/34, C08L61/28, C08L101/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-258446, A (東芝ケミカル株式会社)、3. 10 月. 1997 (03. 10. 97)、(ファミリーなし)	1-6, 44-49
X	J P, 11-184087, A (住友ベークライト株式会社)、 9. 7月. 1999 (09. 07. 99)、【特許請求の範囲】及 び【0020】、(ファミリーなし)	1-6, 44-49
X	J P, 8-292567, A (日立化成工業株式会社)、5. 11 月. 1996 (05. 11. 96)、(ファミリーなし)	1-6, 44-49

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 01. 01

国際調査報告の発送日

30.01.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/07380

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
-----------------	-----------------------------------	------------------

X

J P, 11-288090, A (日立化成工業株式会社)、
19. 10月. 1999 (19. 10. 99)、【請求項7】 【請
求項8】 及び【請求項10】、(フタミリーなし)

X

J P, 2-294371, A (株式会社東芝)、5. 12月. 19
90 (05. 12. 90)、第3頁右下欄-第4頁左上欄、(フ
タミリーなし)

PX

J P, 2000-3039, A (富士写真フイルム株式会社)、
7. 1月. 2000 (07. 01. 00)、(フタミリーなし)

1-6, 44-49

1-6, 44-49

1-6, 44-49

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-6, 44-49は、感光性樹脂組成物が感光性樹脂、光重合開始剤及び難燃剤を含有してなる点で、請求の範囲7-13, 50は、感光性樹脂、光重合開始剤及び亜鉛化合物を含有してなる点で、請求の範囲14-36は、感光性樹脂、光重合開始剤及び有機窒素系化合物を含有してなる点で、さら請求の範囲37-43は感光性樹脂、光重合開始剤及び有機リン系化合物を含有してなる点で、それぞれ技術的特徴を同じくする発明である。そして、感光性樹脂及び光重合開始剤を含有する点については、当該分野において周知の技術であるので、PCT規則13.2に規定する特別の技術的特徴には該当しない。

したがって、上記の請求の範囲の4つの群の間において、PCT規則13.2に規定する特別な技術的特徴と考えられる共通の事項は存在せず、発明の単一性は満たされていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-6, 44-49

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

